

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250101

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 6/16

(21)Application number : 07-083393

(71)Applicant : JAPAN GORE TEX INC

(22)Date of filing : 15.03.1995

(72)Inventor : MUSHIAKI NAOFUMI

(54) SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL REACTING DEVICE, AND  
ELECTROCHEMICAL REACTING DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a separator excellent in chemical resistance, heat resistance and hydrophilic property, and free from wetting unevenness in which electrochemical reacting device characteristics (particularly, safety and reliability) can be improved, and an electrochemical reacting device using this separator.

CONSTITUTION: This separator consists of a metal oxide composite polymer porous body in which at least the fine fiber.fine node or pore wall surface of a polymer porous body such as a fluorine resin porous body film is covered with a metal oxide consisting of the dried body of a metal oxide water- contained get formed by the gelating reaction of a hydrolytic metal- contained organic compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3463081

[Date of registration] 22.08.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250101

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| H 0 1 M 2/16              |      |        | H 0 1 M 2/16 | P      |
|                           |      |        |              | L      |
| 6/16                      |      |        | 6/16         | Z      |

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-83393

(22) 出願日 平成7年(1995)3月15日

(71) 出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72) 発明者 虫明 直文

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気化学反応装置用セパレータ及びそれを用いた電気化学反応装置

(57) 【要約】

【目的】 耐薬品性、耐熱性及び親水性に優れ、濡れムラがなく、電気化学反応装置特性の向上（特に安全性や信頼性の向上）を図ることができるセパレータ並びにこのセパレータを用いた電気化学反応装置特性の向上した電気化学反応装置を提供する。

【構成】 フッ素樹脂多孔体膜等の高分子多孔質体の少なくともその微細繊維・微小結節あるいは孔壁の面を、加水分解性金属含有有機化合物のゲル化反応によって形成された金属酸化物含水ゲルの乾燥体よりなる金属酸化物によって被覆した金属酸化物複合高分子多孔質体からなるセパレータ及びそれを用いた電気化学反応装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 連続細孔を有する高分子多孔質体の少なくともその微細繊維・微小結節あるいは孔壁の面を、加水分解性金属含有有機化合物のゲル化反応によって形成された金属酸化物含水ゲルの乾燥体よりなる金属酸化物によって被覆した金属酸化物複合化高分子多孔質体からなることを特徴とする電気化学反応装置用セパレータ。

【請求項2】 前記金属酸化物含水ゲルがシリカゲルである請求項1記載の電気化学反応装置用セパレータ。

【請求項3】 前記金属酸化物複合化高分子多孔質体が、加水分解性金属含有有機化合物を水と反応させて形成したゲル化生成物を高分子多孔質体中含浸させる工程と該高分子多孔質体中含浸させた溶液状ゲル化生成物に水を反応させて固体状ゲル化生成物に変換させる工程と、このようにして高分子多孔質体内に形成された固体状ゲル化生成物を加熱乾燥させる工程からなる方法によって製造されたものである請求項1記載の電気化学反応装置用セパレータ。

【請求項4】 前記高分子多孔質体が、フッ素樹脂多孔質体及びポリオレフィン樹脂多孔質体から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の電気化学反応装置用セパレータ。

【請求項5】 前記フッ素樹脂多孔質体が、ポリテトラフルオロエチレン樹脂多孔質体である請求項4記載の電気化学反応装置用セパレータ。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のセパレータを用いたことを特徴とする電気化学反応装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電池、コンデンサー等の電気化学反応装置に用いられるセパレータ及びそれを用いた電気化学反応装置に関するものである。

## 【0002】

【従来技術及びその問題点】 この種の電気化学反応装置においては、正極物質と負極物質との間に介在して電解液を保持し両電極を隔離する等の目的のためセパレータが使用されている。

【0003】 電気化学反応装置の一つである電池としては、硫酸電解液系の鉛蓄電池、アルカリ水溶液電解液系のアルカリ蓄電池のほか有機溶媒電解液系のリチウム電池等があるが、これらの電池用セパレータとしては、従来、ポリアミド繊維やポリオレフィン系繊維の織布・不織布等の高分子多孔質体が、耐薬品性（耐アルカリ性、耐酸性等）などを考慮して適宜、選択使用されている。また、コンデンサーについても各種のコンデンサーが市場に出ているが、特に、電気二重層コンデンサーは小型大容量という点で注目されており、そのセパレータにはポリオレフィン系の不織布やフィルム等多孔質セパレータが使用されている。

【0004】 しかし、疎水性高分子多孔質体の場合は、

親水性に欠けるため、水性液体に対して適用することができない。そこで、このような疎水性高分子多孔質体に親水性を付与するために、以下のような方法が提案されている。

(1) 金属酸化物微粒子の懸濁液を多孔質体中含浸させた後、乾燥する方法（特開昭54-61081号公報）。

(2) 多孔質体に金属酸化物の前駆体溶液を含浸させ、物理的・化学的手段により金属酸化物へと変換させる方法（特開昭49-81281号、特開昭51-1373号、特開昭52-127479号、特開昭53-129261号各公報）。

(3) 金属蒸着法により金属を多孔質体に複合化させる方法。

ところが、これらの方法は、いずれも未だ満足し得るものではなく、以下のような問題を含む。(1)では金属酸化物微粒子が多孔質体と強固に結合していないため容易に脱落する。(2)では主に酸化ジルコニウム、酸化チタンの前駆体溶液を用いて行われるが、この方法の場合、その前駆体溶液の加水分解反応が急速に起こるため、多孔質体と強固に付着していない金属酸化物粒子が多数生成し、容易に脱落する。また、多孔質体の空孔の大部分が金属酸化物粒子によって充填されるため、空孔率が低下し、セパレータ等として用いる場合、膜抵抗が増大する。(3)では多孔質体の外表面部のみに金属酸化物が付着し、多孔質体の細孔内表面には金属の未蒸着部が多く存在するため、均一な親水性が得られない。

【0005】 更に、近年、上記の電気化学反応装置においても、高性能化がますます進められている。そして、その高性能化に伴い、電気化学反応装置用セパレータには以下のような特性を持つことが要求されている。

(1) 高電流密度で充放電を行った場合に電池、電気化学反応装置本体の温度上昇に耐え得ること。

(2) 高温雰囲気（環境）下での使用の機器への搭載が可能であること。

(3) ハンダ耐熱（耐フロー、耐リフロー）特性を有していること。

【0006】 このような要求に応えるべく、電気化学反応装置用セパレータとして、耐熱性材料であるフッ素樹脂多孔質体を用いるケースが増えてきている。ところが、フッ素樹脂多孔質体は耐薬品性、耐熱性には優れるものの、撥水性であるためセパレータとしての重要な要件を欠いている。即ち、電気化学反応装置用セパレータは、電解液（水溶液、有機溶媒等）中に存在するイオンがセパレータの多孔質中ないし繊維間を通り抜けて、セパレータにより隔離された一方の場所からもう一方の場所へ移動可能なものでなくてはならない。そのためには、セパレータが親水性を有し、セパレータ内部が電解液で濡れた状態となることが必要となる。しかし、多孔質フッ素樹脂材料は撥水性であるため、この要件を満た

していない。

【0007】そこで、フッ素樹脂多孔質体に親水性を付与して電気化学反応装置用セパレータとする提案が、特公昭55-24459号公報、特開平4-286863号公報等においてなされている。即ち、特公昭55-24459号公報には、フッ素樹脂多孔質体の気孔に通気性を大きく損なわない程度に無機親水化材を充填し、無機親水化材の流失、脱落がなく、長期にわたり安定した親水性を具備した電気化学反応装置用セパレータを得る技術が開示されている。しかしながら、この構成のセパレータは、その製造工程が煩雑であったり、基材に対する無機親水化材の付着強度が不十分で、長期の使用に耐えない等の問題があった。

【0008】一方、特開平4-286863号公報には、フッ素樹脂多孔質体に対しプラズマ表面処理を施すことにより親水性を付与した電気化学反応装置用セパレータを得る技術が開示されている。しかしながら、この構成のセパレータは、プラズマ表面処理を行うため装置が大がかりな上、表面処理の段階で機械的強度（引張強度、圧縮強度）の低下が生じたり、濡れムラが生じて均一な親水化処理をしたものが得られにくく、その結果、反応有効面積が減少してしまい、電気化学反応装置の内部抵抗が大きくなるという不具合を招いてしまう。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フッ素樹脂多孔質体等の高分子多孔質体に親水性を付与して電気化学反応装置用セパレータとする従来の技術に見られる前記問題を解決し、耐薬品性、耐熱性及び親水性に優れ、濡れムラがなく、電気化学反応装置特性の向上（特に安全性や信頼性の向上）を図ることができるセパレータを提供することをその目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題を解決するために、従来から多くの研究がなされているフッ素樹脂多孔質体等の親水化技術の電気化学反応装置用セパレータへの適応について鋭意研究を重ねた結果、連続細孔を有する高分子多孔質体の少なくともその微細繊維・微小結節あるいは孔壁の面を、加水分解性金属含有有機化合物のゲル化反応によって形成された金属酸化物含水ゲルの乾燥体よりなる金属酸化物によって被覆した金属酸化物複合化高分子多孔質体を電気化学反応装置用セパレータとすることにより、濡れ性に優れ、また高電流密度での充放電、高温環境、ハンダフロー・リフローに耐え得るセパレータが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明によれば、第一に連続細孔を有する高分子多孔質体の少なくともその微細繊維・微小結節あるいは孔壁の面を、加水分解性金属含有有機化合物のゲル化反応によって形成された金属酸化物含水ゲルの乾燥体よりなる金属酸化物によって被覆した金属酸

物複合化高分子多孔質体からなることを特徴とする電気化学反応装置用セパレータが提供される。

【0012】また、第二に、上記第一のセパレータにおいて、前記金属酸化物含水ゲルがシリカゲルである電気化学反応装置用セパレータが提供され、更に第三に、上記第一のセパレータにおいて、前記金属酸化物複合化高分子多孔質体が、加水分解性金属含有有機化合物を水と反応させて形成したゲル化生成物を高分子多孔質体に含浸させる工程と該高分子多孔質体に含浸させた溶液状ゲル化生成物に水を反応させて固体状ゲル化生成物に変換させる工程と、このようにして高分子多孔質体内に形成された固体状ゲル化生成物を加熱乾燥させる工程からなる方法によって製造されたものである電気化学反応装置用セパレータが提供される。

【0013】また、第四に、上記第一のセパレータにおいて、前記高分子多孔質体が、フッ素樹脂多孔質体及びポリオレフィン樹脂多孔質体から選ばれる少なくとも1種である電気化学反応装置用セパレータが提供され、更に第五に、上記第四のセパレータにおいて、前記フッ素樹脂多孔質体が、ポリテトラフルオロエチレン樹脂多孔質体である電気化学反応装置用セパレータが提供され、更に第六に、上記第一～第五のいずれか一つのセパレータを用いたことを特徴とする電気化学反応装置が提供される。

【0014】以下、本発明を詳しく説明する。前述したように、本発明の電気化学反応装置用セパレータは、連続細孔を有する高分子多孔質体の少なくともその微細繊維・微小結節あるいは孔壁の面を、加水分解性金属含有有機化合物のゲル化反応によって形成された金属酸化物含水ゲルの乾燥体よりなる金属酸化物によって被覆した金属酸化物複合化高分子多孔質体からなることを特徴とする。即ち、本発明のセパレータは、基材として高分子多孔質体を用い、該多孔質体に金属酸化物前駆体を複合化したものからなる。

【0015】本発明において基材として用いる高分子多孔質体は、従来公知の各種の高分子から形成されたものであることができる。この場合の高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリカーボネート、フッ素樹脂、シリコーンゴム等を挙げることができる。特に、耐熱性、耐薬品性等の点で、フッ素樹脂の使用が好ましい。好ましいフッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレンであるが、その他、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等も使用し得る。本発明の一実施例として基材に用いられるフッ素樹脂多孔質体は、連続した微細孔を有するものであればよく、その微細孔を形成させる手段も特に限定され

ず、各種のものが用いられる。中でも、多孔質ポリテトラフルオロエチレン、特に延伸された多孔質ポリテトラフルオロエチレンの使用が好ましい。

【0016】以下の本発明の一実施例による説明では、基材として用いる高分子多孔質体としてフッ素樹脂多孔質体を用いる。本発明で基材として好ましく用いられるフッ素樹脂多孔質体は、その厚さは1~1000 $\mu$ m、最大孔径は0.01~10 $\mu$ m、空孔率は5~95%である。上記物性は、極めて一般的といえる物性であり、物性値の大小にかかわらず使用することが可能であるため、ほとんどすべてのフッ素樹脂多孔質体を基材として好ましく用いることができる。このような基材については、特公昭56-45773号公報、特公昭56-17216号公報、米国特許第4187390号明細書等に詳述されている。

【0017】本発明によるセバレータは、上記のフッ素樹脂多孔質体に金属酸化物前駆体を複合化したものであるが、本発明で用いる金属酸化物前駆体は、加水分解性の金属含有有機金属化合物であればどのようなものでも良く、このようなものには、金属アルコキシドや、金属錯体が包含される。金属としては、リチウム、ベリリウム、ホウ素、炭素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、リン、イオウ、カリウム、カルシウム、セシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、砒素、セレン、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、Te、Cs、バリウム、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Pu、ハフニウム、タンタル、タングステン、白金、水銀、鉛、ビスマス等が包含される。金属アルコキシドの具体例としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、ジルコニウムイソプロピレート、ジルコニウムブチレート、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラターシャリーブトキシシラン等が挙げられる。金属錯体の具体例としては、チタンテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネートなどの金属アセチルアセトネートなどが挙げられる。本発明においては、特にテトラエトキシシランのごときシリコン系アルコキシドが好適に使用される。

【0018】本発明においては、前記金属酸化物前駆体は、これをフッ素樹脂多孔質体と複合化させる前に、水と接触させて、部分的にゲル化させ、溶液状のゲル化生成物とする。このゲル化反応は、従来良く知られた反応であり、加水分解・重縮合反応が包含される。金属酸化物前駆体の部分ゲル化を行うには、金属酸化物前駆体を

水に添加し、攪拌混合すればよい。この場合、水中には、水混和性有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコールを混合させることができるし、さらに、必要に応じ、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸等の酸類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の塩基類を添加することもできる。また、金属酸化物前駆体の部分的ゲル化反応は、金属酸化物前駆体の有機溶媒溶液に水を添加し、攪拌混合することによっても行うことができる。この場合の有機溶媒としては、金属酸化物を溶解し得るものであればどのようなものでも良く、アルコール類の他、脂肪族系、及び芳香族系の炭化水素類も使用することができる。ゲル化反応は、一般的に0~100℃、好ましくは60~80℃の温度で行われる。水の使用割合は、金属酸化物前駆体1モルに対し、0.1~100モル、好ましくは1~10モルの割合である。ゲル化反応は密閉又は不活性ガス気流下で行うのが好ましいが、外気中の水分によりゲル化反応を進行させることも可能である。前記のようにして金属酸化物前駆体の溶液状の部分ゲル化生成物が得られる。本明細書で言う金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物とは、完全ゲル化物である流動性のない固体状の金属酸化物含水ゲルに対応して使用されるものである。

【0019】金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物をフッ素樹脂多孔質体に複合化させるには、その溶液状の部分ゲル化生成物中へフッ素樹脂多孔質体を浸漬したり、溶液状の部分ゲル化生成物をスプレー塗布やロール塗布する方法等が採用され、部分ゲル化生成物をフッ素樹脂多孔質体の表面及び内部の空隙に充填し得る方法であればどのようなものでも使用可能である。このようにして金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物を複合化させたフッ素樹脂多孔質体は、その金属酸化物前駆体のゲル化反応を更に進行させ、完全ゲル化生成物である固体状の金属酸化物含水ゲルを形成させるために、過剰の水分と接触させる。この完全ゲル化のためには、金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物を複合化させたフッ素樹脂多孔質体を水中に浸漬する方法を使用するのが好ましいが、スプレー等により、噴霧水を吹きつける方法、水蒸気を吹きつける方法等も使用することができる。この場合、使用する水は、ゲル化反応を促進させるために、酸やアルカリを含むことができる。このゲル化反応の終了後には、フッ素樹脂多孔質体の細孔内表面には金属酸化物含水ゲルが被膜状に生成するが、これを300℃以下、好ましくは200℃以下で乾燥させることにより、細孔内表面に薄く均一に一体付着した金属酸化物層を形成させることができる。この金属酸化物層の厚さは、0.01~0.2 $\mu$ m、好ましくは0.02~0.1 $\mu$ mであり、しかもその金属酸化物は、前記のようにして形成された金属酸化物含水ゲルから形成されたものであることから、連続した一体の被膜となり、フッ素樹脂多孔質体

からの剥離を生じにくい密着性のすぐれたものとなっている。本発明の一実施例の金属酸化物複合化フッ素樹脂多孔質体は高い空孔容積を示し、元のフッ素樹脂多孔質体の空孔容積の50%以上、好ましくは70%以上の空孔を保持する。従って、膜抵抗の小さいセパレータを得ることができる。

【0020】また、本発明のセパレータは、他の材料、例えばポリオレフィン系の多孔質フィルムと積層一体化した構造とすることができる。ここで用いられるポリオレフィン多孔質体としては、ポリオレフィンと無機微粉体（例えば炭酸カルシウム、硫酸バリウムなど）との混合物からなる多孔質体も使用可能であるが、より好ましくは、無機微粉体を含まないで延伸を行うことによって得られるポリオレフィン多孔質体及びポリオレフィン溶液層から溶媒を除去することによって得られるポリオレフィン多孔質体を用いられる。ポリオレフィンとしては、従来公知の各種のものが使用されるが、より好ましくは、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子ポリエチレンなどのポリエチレンやポリプロピレンを単独または、混合して使用する。このポリオレフィン多孔質体の最大孔径は、0.01~15 $\mu$ m、好ましくは0.05~1 $\mu$ mである。最大孔径が上記範囲より小さい場合は、電解液の多孔質体内部への浸透が物理的に困難である。一方、最大孔径が上記範囲を超える場合は、活物質や反応生成物の拡散防止が困難となる。また、ポリオレフィン多孔質体の空孔率は、5~95%、好ましくは20~80%である。空孔率が上記範囲より小さい場合は、多孔質体内に保持可能な電解液量が不十分なものとなる。一方、空孔率が上記範囲を超える場合は、多孔質体の機械的強度が不十分なものとなる。

【0021】ここで、本発明の他の材料と積層一体化した構造とする電気化学反応装置用セパレータの製造方法の一態様について説明する。まず、ポリオレフィンを良溶媒に加熱溶解することにより、ポリオレフィン溶液を調製する。この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解するものであれば特に限定されず、例えば、キシレン、デカリン、ノナン、デカン、ウンデカン等を用いることができる。加熱溶解は、ポリオレフィンが溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は、使用するポリオレフィン及び溶媒により異なるが、80~250℃の範囲が好ましい。また、溶液の濃度は、使用するポリオレフィンにより異なるが、1~30重量%、好ましくは2~15重量%である。溶液濃度が上記範囲より小さい場合は、フッ素樹脂多孔質体表面上でのポリオレフィン多孔質体の形成が不十分となり、ポリオレフィン多孔質体に亀裂が生じることがある。一方、溶液濃度が上記範囲を超える場合は、均一な溶液の調製が困難となるばかりでなく、ポリオレフィン多孔質フィルムの厚みを必要な薄さにできないことになる。

【0022】次に、準備したポリオレフィン溶液を多孔

質フッ素樹脂基材の片面あるいは両面に接触させてポリオレフィン溶液層を形成する。ここでのフッ素樹脂多孔質体基材とポリオレフィン溶液との接触方法としては、

(a) 基材をポリオレフィン溶液中に浸漬する方法、  
(b) 基材表面上にポリオレフィン溶液をTダイ押出法等により供給塗布する方法、(c) スプレー法・ロールコーター・ナイフコーター等により溶液を基材表面に塗布する方法、等が採用できる。

【0023】次に、上記ポリオレフィン溶液層に対し脱溶媒処理を行う。脱溶媒処理方法としては、ポリオレフィン溶液層中の溶媒を乾燥除去する方法、ポリオレフィン溶液層を表面に形成した多孔質フッ素樹脂基材を貧溶媒に浸漬して溶媒を抽出除去したのち貧溶媒を乾燥除去する方法、あるいはこれらの組み合わせによる方法等が考えられる。ここで、ポリオレフィン溶液層中の溶媒を乾燥除去する過程で、多孔質をより形成しやすくする方法として、主溶媒に対し相溶性があり高沸点の不揮発性溶媒を適当な割合で添加することが好ましい。この場合、乾燥の過程で、まず低沸点の揮発性溶媒が除去されるが、高沸点の不揮発性溶媒は除去速度が極めて遅い。よって、溶解しているポリオレフィンは、ポリオレフィン溶液層中で分散している高沸点の不揮発性溶媒内で凝集し、多孔質体を形成しやすくなる。キシレンとDMSOの組み合わせは、その1例である。なお、溶媒の抽出に用いる貧溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素；塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素；三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素；ジエチルエーテルジオキサンなどのエーテル類；その他メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類などが挙げられる。これらの溶媒は、ポリオレフィンの溶解に用いた溶媒により適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。続く金属酸化物前駆体の複合化の方法は、先に述べたとおりである。なお、本発明においては、フッ素樹脂多孔質体に金属酸化物を複合化し、その後、上記した方法で、ポリオレフィン多孔質体を積層してもよい。以上の方法により、本発明の一態様のセパレータとなる。

【0024】上記のような積層構造をとる本発明のセパレータは、メルトダウン特性と呼ばれる安全機構が必要なりチウム電池などの電気化学反応装置用セパレータとして有用である。フッ素樹脂多孔質体表面にポリオレフィン多孔質体を形成した積層構造をとる本発明の一態様のセパレータをリチウム電池に用いた場合、電池が外部短絡などによる発熱を生じ、温度がポリオレフィンの融点付近になると、ポリオレフィンの溶融により多孔質体の開口部の目詰まりが起こり、電流がシャットダウンする。一方、フッ素樹脂多孔質体は、より高い耐熱性を有しているため、ポリオレフィン多孔質体の溶融温度では、フッ素樹脂多孔質体の溶融はなく、開口部の目詰まりは起こらない。



【0025】ポリオレフィン多孔質体の単体セパレータでは、溶融が進行し収縮がひどくなった場合、正極と負極の隔離ができなくなり、内部短絡により再び危険状態にもどってしまうことになり、結果として、セパレータの機能を維持し続けることができない。一方、本発明の如くポリオレフィン多孔質体に接してフッ素樹脂多孔質体が存在する場合は、ポリオレフィンの融点付近で、ポリオレフィン多孔質体の目詰まりが生じるが、フッ素樹脂多孔質体は、より高い耐熱性をもち200℃付近の長時間使用にも十分に耐えることが可能で、フッ素樹脂多

孔質体が支持体として働くことでポリオレフィン多孔質体の収縮の進行や亀裂の発生が抑えられる。結果として、セパレータの機能を維持し続けることができる。

【0026】本発明の一態様では、シャットダウン機能はポリオレフィン多孔質体に依存し、収縮や亀裂の進行防止によるシャットダウン機能の維持・継続はフッ素樹脂多孔質体に依存し、両者の特長を生かすことにより、安全性の高い電気化学反応装置用セパレータ及びこれを用いた電気化学反応装置となる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0028】実施例1

テトラエトキシシラン〔信越シリコーン（株）製〕100部、水52部、エタノール133部を、塩化カルシウム管により外気からの水分供給を遮断した還流下において、80℃、24時間反応せしめ、金属酸化物前駆体の部分ゲル化溶液を調製した。この溶液を、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜〔ジャパンゴアテックス（株）製、厚さ100μm、孔径0.5μm、空孔率80%〕に含浸させた後、60℃の温水中に5時間浸漬し、ゲル化を完結せしめた。これを150℃の恒温槽にて30分間乾燥せしめ、多孔質体の内表面を含む露出表面がシリカゲルにより被覆された複合膜を得た。

【0029】次に、活性炭粉末（比表面積1500m<sup>2</sup>/g）80%、カーボンブラック（比表面積950m<sup>2</sup>/g）10%、PTFE10%を混練、延伸して、0.55mm厚のシートとした。これを100℃、3時間以上乾燥させたのち、直径6.5mmに打ち抜くことにより、分極性電極を2つ作製した。この2つの分極性電極の間に、上記で作製した複合膜からなるセパレータを介在させたものを、ステンレス鋼製キャップとステンレス鋼製缶からなる外装容器内面に、黒鉛系導電性接着剤にて接着し、収納した。次に、0.6Mテトラフルオロほう酸テトラエチルホスホニウム塩を炭酸プロピレンに溶解した電解液を容器内に入れ、含浸させた後、ポリプロピレン（以下PPと記すことがある）パッキングを介してキャップと缶をかしめて封口し、コンデンサセルとした。

【0030】このセル100個について以下の測定や試

験を行った。まず、容量と内部抵抗を測定した。容量は、このセルを20℃にて2.8Vの電圧を印加後、1.0Vまで、0.2mAにて定電流放電を行い、算出した。また、セルの内部抵抗は、LCRメータを用いて1kHz定電流交流法で測定した時の等価直流抵抗値を用いた。続いて、これに、260℃、10秒の熱負荷をかけるハンダ耐熱試験を行った後、同様の方法で再び容量と内部抵抗を測定した。結果としては、容量の劣化したものや、内部抵抗の上昇したものは、全くみられなかった。

【0031】比較例1

実施例1において、セパレータとして厚さ100μmのPP製不織布を用いた以外は、同様にしてコンデンサセル100個を作製した。このセルを実施例1と同じ方法によりハンダ耐熱試験を行い、試験前後の容量と内部抵抗を測定した。結果としては、容量の劣化したものや、内部抵抗の上昇したものが、5%みられた。この原因は、解析の結果、セパレータであるPP不織布が、ハンダ耐熱試験時に熱劣化したためであることが確認された。

【0032】比較例2

実施例1において、セパレータとしてプラズマ処理による親水処理を施した多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜〔ジャパンゴアテックス（株）製、厚さ100μm、孔径0.5μm、空孔率80%〕を用いた以外は、同様にしてコンデンサセル100個を作製した。なお、プラズマ処理は、アルゴンガスを使用し、750eVの処理エネルギーで10分間行った。

【0033】このセルを実施例1と同じ方法によりハンダ耐熱試験を行い、試験前後の容量と内部抵抗を測定した。結果としては、ハンダ耐熱試験前の容量不良や内部抵抗不良が、4%みられた。ハンダ耐熱試験前に不良となった原因は、解析の結果、セパレータの親水処理不良（濡れムラ）により、セパレータの保液量が低下したり、有効に働くセパレータ面積が小さくなったためであることが確認された。

【0034】以上の結果より、実施例1によるセパレータをコンデンサ用セパレータとして使用することで、高温雰囲気下（ハンダ耐熱試験等）でのセパレータの熱劣化やセパレータの濡れムラ等による容量不良や内部抵抗不良のない信頼性の高いコンデンサを提供できることがわかる。

【0035】実施例2

液温110℃のキシレンとDMSOの9:1混合溶媒に低密度ポリエチレンを溶解してなる2重量%のポリエチレン溶液中に、フッ素樹脂多孔質体である厚さ15μm、最大孔径0.25μm、空孔率60%のポリテトラフルオロエチレン多孔膜を、その片面のみ溶液と接触するようにコーティングを行い、その後、60℃の熱風で5分間乾燥し、溶媒除去を行った。次に、この多孔質体



を、エタノール中に浸漬し、すべての溶媒を完全に抽出した後、80℃の熱風で5分間乾燥して、フッ素樹脂多孔質体表面に厚さ10μmのポリエチレン多孔質体を形成した積層構造体を得た。続く親水処理として、テトラエトキシシラン【信越シリコーン(株)製】100部、水71部、エタノール126部を、塩化カルシウム管により外気からの水分供給を遮断した還流下において、80℃、24時間反応せしめ、金属酸化物前駆体の部分ゲル化溶液を調製した。この溶液を、上記の積層膜に含浸させた後、60℃の温水中に5時間浸漬し、ゲル化を完結せしめた。これを150℃の恒温槽にて30分間乾燥せしめ、多孔質体の内表面を含む露出表面がシリカゲルにより被覆された複合膜を得た。

【0036】ここで、正極活物質として二酸化マンガ、負極活物質として金属リチウムを用い、セパレータとして上記複合膜からなるセパレータを金属リチウムがポリエチレン多孔質体と接するように配置して渦巻状構造の電極とし、 $LiClO_4$  0.5M/PC:DME=1:1を電解液とする円筒形リチウム電池500個を作製した。

【0037】まず、作製した電池の開路電圧と内部抵抗を測定した。内部抵抗の値は、LCRメータを用いて1kHz定電流交流法で測定した時の等価直流抵抗値を用いた。続いて、安全性試験として、短絡時の抵抗が10mΩとなる試験回路での外部短絡試験を行った。結果としては、電池のシャットダウン状態が維持されず破裂あるいは発火に至った(シャットダウン破壊)電池の割合は0%であった。この結果については、フッ素樹脂多孔質体が支持体として働くことでポリエチレン多孔質体の収縮の進行や亀裂の発生が抑えられ、セパレータの機能を維持し続けることができたためである。

#### 【0038】比較例3

実施例2において、セパレータとして厚さ25μmのPP多孔膜(セラニーズ社製)を用いた以外は、同様にして円筒形リチウム電池500個を作製した。まず、作製した電池の開路電圧と内部抵抗を測定した。続いて、安

全性試験として、短絡時の抵抗が10mΩとなる試験回路での外部短絡試験を行った。結果としては、開路電圧と内部抵抗については問題がなかったものの、電池のシャットダウン状態が維持されず破裂あるいは発火に至った(シャットダウン破壊)電池の割合は0.6%であった。この結果については、PP多孔膜単体のセパレータでは、電池のシャットダウン(セパレータのメルトダウン)時、セパレータの溶融が進行し収縮がひどくなり、正極と負極の隔離ができなくなり、内部短絡により再び危険状態にもどってしまったためである。

#### 【0039】比較例4

実施例2において、親水処理としてプラズマ処理を用いた以外は、同様にして円筒形リチウム電池500個を作製した。なお、プラズマ処理は、アルゴンガスを使用し、750eVの処理エネルギーで10分間行った。まず、作製した電池の開路電圧と内部抵抗を測定した。続いて、安全性試験として、短絡時の抵抗が10mΩとなる試験回路での外部短絡試験を行った。結果としては、安全性試験については問題がなかったものの、電池の内部抵抗が高く、実施例2の電池の1.2倍であった。この結果については、解析の結果、セパレータの親水処理不良(濡れムラ)により、セパレータの保液量が低下したり、有効に働くセパレータ面積が小さくなったためであることが確認された。

【0040】以上の結果より、実施例2によるセパレータを電池用セパレータとして使用することで、高温雰囲気下でのセパレータの熱劣化やセパレータの濡れムラ等による内部抵抗不良のない安全性と信頼性の高い電池を提供できることがわかる。

#### 【0041】

【発明の効果】本発明によれば、前記構成としたので、濡れ性に優れ、膜抵抗が小さく、また、高電流密度での充放電、高温環境、ハンダフロー・リフローに耐え得る安全性や信頼性の高いセパレータ及びこれを用いた電気化学反応装置を提供することができる。